

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-016908  
(43)Date of publication of application : 24.01.1991

51)Int.CI.

C01B 31/08  
B01J 20/20  
C02F 1/28

51)Application number : 01-153145

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

52)Date of filing : 15.06.1989

(72)Inventor : SUZUKI MASAYUKI  
MATSUMOTO MASAMORI  
FUKUI TERUO

## 54) ACTIVE CARBON FOR HIGHLY TREATING CLEAN WATER

57)Abstract:

URPOSE: To improve properties for adsorbing fumin by blending a carbonaceous raw material with a Ca compound at a specific ratio and subjecting the carbon raw material to carbonization and activation treatment. ONSTITUTION: 100 pts.wt. carbonaceous raw material such as lignite, charcoal or petroleum pitch is blended with 0.2-1.5 pts.wt. (expressed in terms of Ca) at least one kind of Ca compound such as Ca(OH)2 or CaCO3. When the carbon raw material is formed and pulverized to form granules, which are then carbonized at 200-700°C using a rotating furnace, etc. The carbonized material is successively subjected to activation treatment at 800-200°C for 5-200hr using an activating gas such as steam or carbon dioxide gas to provide the active carbon for highly treating clean water having pore structure and surface characteristics suitable for adsorption of fumin.

## 58)GAL STATUS

Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑧公開特許公報(A)

平3-16908

⑨Int. Cl.

C 01 B 31/08  
B 01 J 20/20  
C 02 F 1/28

識別記号

庁内整理番号

Z 6345-4G  
B 6939-4G  
D 8816-4D

⑩公開 平成3年(1991)1月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

## ⑪発明の名称 清水の高度処理用活性炭

⑫特 願 平1-153145

⑬出 願 平1(1989)6月15日

⑭発明者 鈴木 正之 京都府相楽郡木津町相楽川の尻27番地の23

⑭発明者 松本 全司 大阪府和泉市鶴山台1丁目5番9号

⑭発明者 福井 輝男 奈良県奈良市秋篠町969番地の12

⑭出願人 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町2丁目3番6号

⑭代理人 弁理士 野河 信太郎

月日 月日

## 1. 発明の名称

清水の高度処理用活性炭

## 2. 著作権の範囲

1. 認定質原料 100重量部にカルシウム化合物の少なくとも1つを0.2~1.5重量部(カルシウム炭酸塩)の割合で混合して、脱水・脱溶處理してなる清水の高度処理用活性炭。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 用途上の利用分野

この発明は清水の高度処理用活性炭に関する。さうに詳しく述べて、清水の原水に含まれるフミン質で代表されるごとき有機物質の吸着に好適な活性炭に関する。

## (ロ) 前条の技術及び課題

水道原水に含まれるフミン質で代表される有機物質(以下、フミン質等といふ)は、異臭味の原因となるばかりでなく消毒のために添加される次亜塩素酸との反応によって、発色性の豊富のあるトリハロメタンを生成するものであって、清水の過

程でこれを有効に吸着除去できる活性炭が求められている。

一方活性炭は、その吸着能力が単に細孔容積のみならず被吸着物質の分子の大きさと活性炭細孔径の大きさにも左右されるため、上記目的に用いる活性炭としては、大きい細孔径を有するよう細孔分布が調節されたものが望まれる。このようないしのとしては特開昭54-28889号公報に記載のものがある。これはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の単体、酸化物、硫化物もしくは塩の1種又は2種以上を、炭素質材料に対し金属として0.001~1重量部を添加して賦活することにより、活性炭の特定種(トライショナル模: 細孔50~1000Å)の一部または全模の細孔容積を増大させよう調節された活性炭である。ところが本発明者の知見によれば、清水の処理において上記細孔径が調節された従来の活性炭、ことにコバルト、鉄、ニッケル等の遷移金属を用いて得られた活性炭(同公報の実施例に相当のもの)を用いても、フミン質等の除去に効果的ではなかった。

して炭化、鐵浴处理してなるゆ水の高度处理用活性炭が提供される。

炭素質原料としては、從来活性炭の原料として用いられているものであればいかなるものでもよく、例えば、硬質炭、亞炭、褐炭、無煙炭、木炭、椰子殼炭、石油ビッカ、アスファルトなどがあげられるが、むかでも硬質炭が好ましく用いられる。

この発明に用いられるカルシウム化合物としては、最終的に用られる活性炭内に所定量のカルシウムを供与できるものであればいずれのものであってもよく例えば、炭酸カルシウム、ホウ酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、塩化カルシウム、磷酸カルシウム、硫酸カルシウム、鉱化カルシウム、水酸化カルシウムなどの無機カルシウム化合物、酢酸カルシウム、ショウ酸カルシウムなどの有機カルシウム化合物などがあげられるが、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムが好ましく用いられる。また上記カルシウム化合物は粉末、水溶液等いずれの形態で用いられてもよく、炭素質原料と同一に混合できる形態が好ましい。この点で水溶性の

一万本以上入は、先に、炭素質原料にカリウム化合物及びナトリウム化合物のいずれか一方または双方（第1成分）及びカルシウム化合物（第2成分）を特定量添加して賦活することにより、細孔直徑が大きくなればかつ細々の細孔分布を有するよう調整された活性炭の製造方法を提供している（特公昭59-58724号公報）。しかし、この方法により得られた活性炭もゆ水の處理におけるフミン質等の除去にはやはり有効なものではなかった。

上記のことからフミン質等を有効に吸着除去できる活性炭が求められていた。

この発明の発明者は、種々研究した結果、炭素質原料にカルシウム化合物のすくなくとも1つを混合して成形、炭化をおこない、ガス賦活することによって、フミン質の吸着に優れた活性炭を製造できることを見い出し、この発明を完成した。

#### （ハ）鉛鉛を解決するための手段及び作用

かくしてこの発明によれば、炭素質原料 100重量部にカルシウム化合物の少なくとも1つを0.2～1.5重量部（カルシウム換算量）の割合で混合

-3-

-2-

カルシウム化合物であれば後述する成形時の造粒水等に予め溶解させておくことができる、好ましいものである。しかし一方、成形時には水が少ない方が良く溶解性のカルシウム化合物を溶解して用いることも好ましい。

炭素質原料に混合するカルシウム化合物の量は、炭素質原料100重量部に対して、金属として0.2～1.5重量部、より詳しくは0.3～1.5重量部の範囲である。カルシウム化合物の添加量が上記の範囲を越えて、過剰になると活性炭の酸性強度が失われてしまい、過少になるとこの発明の効果が得られない。なお、炭素質原料によっては、もともとカルシウム化合物を含むものもあるが、量的には、通常金属として0.1重量%以下であって、そのままではこの発明の効果を得るには充分なものではない。また炭素質原料によっては、ナトリウム、カリウム等を含むものがあるが、そのままこの発明における炭素質原料として使用することができる。

活性炭は炭素質原料を炭化、鐵浴处理して製造

されるが、通常該処理の前段で成形工程に行われる。従って成形、炭化、鐵浴の順に工程をすすめる場合、上記のカルシウム化合物は、鉛鉛的であればいずれの工程で添加されてもよく、成形工程で添加されることが好ましい。

この発明において成形方法は、押し出し成形、転動成形、圧縮成形など当該分野で公知のいずれの方法も用いることができるが、いずれにおいても炭素質原料は、予め致粉体（例えば200メッシュ通過80%）したものが用いられる。カルシウム化合物は、炭素質原料を致粉体する際に所定の量投入して混合粉碎することが好ましい。水溶性のカルシウム化合物であれば、造粒水に予め溶解させておいてもよい。

カルシウム化合物を含んだ成形物は、必要に応じて乾燥したあと、窯窓により200～700℃の温度で炭化工程に行われる。この場合炭化における昇温速度あるいは焙留時間は、用いる炭素質原料によって異なる。

上記炭化工程について常法の鐵浴工程に付き

-5-

-36-

-8-

れる。該工程に用いる賦活ガスとしては例えば水蒸気、酸素、二酸化炭素、重油、灯油の燃焼ガス等が挙げられる。また賦活条件としては例えば、800~1200°Cの温度で5~20時間等が挙げられる。900°C時まで水蒸気賦活する方法が一般的である。

以上の工程により得られた活性炭は、必要に応じて洗浄されるが、この発明においては上記賦活工程で得られる活性炭は、十分高くフミン黄質除去のための吸着作用も認めることができるので、洗浄に付かないほうが好ましい。

以上により、この発明の浄水の高度処理用活性炭が得られる。

この発明によれば、フミン黄質の吸着に適した細孔構造と表面活性を有した活性炭が得られることとなる。

以下実施例によりこの発明を詳細に説明するが、これによりこの発明は限定されるものではない。

#### (二) 実施例

##### 実施例1

原料炭： 200メッシュ通過が80%である活性

-7-

試験： 炭化物を前記の回転炉を用いて次の条件で賦活した。

賦活ガス 水蒸気

賦活温度 900°C

炭化物仕込量 200g

水蒸気供給量 8.3 g·kg<sup>-1</sup>/分/200 g·炭化物仕込量

回転数 1 rpm

賦活時間 85±1分(炭化物からの収率)

活性炭： 上記の製造法において水酸化カルシウムの添加量を以下の如く変えることによって各種活性炭(活性No. 1~5)をそれぞれ調製した。

活性炭No.	1	2	3	4	5
水酸化カルシウム 添加量*	0	0.07	0.54	1.64	3.87

\*原料炭100重量部に対するカルシウム化合物の重量部(金属換算)

(評価)

##### フミン酸保存率：

フミン酸(和光純薬、試薬化学用)、

-8-

##### 成の液化条件

カルシウム化合物： 水酸化カルシウム

原料炭とカルシウム化合物の混合：

水分含有量5%以下に乾燥した上記の混合炭(微粉体)に水酸化カルシウムを加え、ワーナー型混合機とアトマイザーを用いて充分混合する。

成形： 水酸化カルシウムを混合した原料炭は、内径40mmの企型を用いて、2~4 kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて押し出し成形される。押し出し成形によって得られた成形物は、コール型粉碎機と粉碎器を用いて7~20メッシュに整粒する。

炭化： 前記の7~20メッシュに整粒された成形物を回転数1 rpmで回転している内径150mm、長さ250mmの円筒状の回転炉内へ入れ、空素ガスを毎分5Lで並びながら200°Cから600°Cまで1.1°C/分の割合で昇温して炭化を行った。

-8-

0.6gを採り0.1N-NaOH 60mLを加え、適度冷却しながら、2滴とう水浴中で3時間加熱する。冷却後、dil HClで中和(pH=7.0)した後、蒸留水で100mLとし、3000rpmで10分遠心分離する。上澄液を分取し、1mL F次いで0.28mL Fで吸引ロ過しロ液をフミン酸保存液とする。

##### フミン酸試験液：

フミン酸保存液を蒸留水で100倍に希釈した。フミン酸試験液の紫外吸光度(λ=270nm)を測定する(E<sub>270</sub>=1.7)。

##### 吸着処理：

一定量のフミン酸試験液(50mL)に、一定量(0.05~0.1g)の活性炭\*を加え、室温で9時間振とうしたのち、0.45mL Fで吸引ロ過する。ロ液の紫外吸光度(λ=270nm)を測定する。

\*活性炭は予め、350メッシュ通過100gに酸素を充てて乾燥する。

##### フミン酸吸着量：

-37-

-10-

毎外部吸光度の吸着前の基に吸量を測じ、加えた活性炭で除した値をフミン吸吸量とする。

上記活性炭No. 1～5について、上記の方法によって求めたフミン吸吸量を第1図に示す。図から、活性炭No. 1は水酸化カルシウム無添加、活性炭No. 2は微量添加(いずれも比較例に相当)であり、フミン吸吸量は乏しいこと、また、活性炭No. 5はカルシウムを過剰に添加したもの(比較例に相当)であり、フミン吸吸量は良好だが、程度が他の比して著しく劣る(活性炭No. 5のJIS硬度: 66.1%)ことが判明した。

#### 実験例 2

カルシウム化合物をそれぞれ炭酸カルシウム、炭化カルシウムおよび酢酸カルシウムとしたほかは、実験例1と同様の方法で活性炭(下記活性炭No. 6～8)を調製し、それぞれのフミン吸吸量を測定して吸着等温線を求めた。この結果を第2図に示す。

(以下余白)

- 11 -

上記の成型例1と同様の方法で、炭化、炭化して活性炭No. 9を調製した。

また、上記の成型(造粒)工程において、原料炭(椰子殼炭粉)100質量部に対してカルシウム添加量が金属換算で0.5%質量部になるように水酸化カルシウムを加えたほかは、上記と全く同一の方法で活性炭No. 10を調製した。

上記で得られた活性炭No. 1, 10それぞれに対して、実験例1と同様の方法でフミン吸吸量を測定を求めたところ、第3図に示す結果が得られた。図からカルシウム化合物を含有して成型された活性炭(No. 10)は、フミン吸吸量が優れていることがわかる。

以上の実験例で得られた活性炭No. 1～10について、平均細孔径を液体窒素を用いる自己扩散により測定したところ、下記に示す結果を得た。

(以下余白)

活性炭No.	カルシウム化合物	C <sub>2</sub> 吸吸量
6	炭酸カルシウム	1.0%
7	炭化カルシウム	1.0%
8	酢酸カルシウム	1.0%

本原特炭100質量部に対するカルシウム化合物の

#### 吸量率(金属換算)

図中の活性炭No. 1と活性炭No. 4は、実験例1で調製した活性炭であって、前者はカルシウム化合物無添加、後者は水酸化カルシウムを1.0%質量部添加した活性炭である。図から、水酸化カルシウムの効果を筆頭にいずれのカルシウム化合物を導入して調製した活性炭もカルシウム化合物を含まない活性炭に比べて、フミン吸吸量に優れることがあらわである。

#### 実験例 3

##### (原料～成型)

都平製炭機粉(250メッシュ通過: 70%)100質量部に、結晶原バカルド液(2重量部)、水8質量部を加えて固式混和機で30分混和する。混和物を塑型基板機で水を結合液として12～16メッシュの球状物に造粒し、乾燥する。

- 12 -

単位(μ)			
活性炭No.	平均細孔径	活性炭No.	平均細孔径
1	18.8	2	20.6
3	22.7	4	25.3
5	26.4	6	24.8
7	22.2	8	21.6
9	18.1	10	22.4

上記結果から、カルシウムを所定範囲で含有するこの発明の活性炭(No. 3, 4, 6～8, 10)は、細孔径が大きく開拓されており、大きい分子を吸着するのに適していることが分かる。

また発明者によれば、この発明の活性炭表面でカルシウムによるフミン質の凝聚作用が生ずるという知見が初めて得られている。これは、フミン質がカルシウムに上り凝集することは從来から知られているが、カルシウムを含有することで活性炭の表面特性が何等かの改質を受けたものと考えられる。

##### (ホ) 発明の効果

この発明によれば、従来のものに比べてフミン質等の吸着に優れた細孔開拓と表面特性とを有す

- 13 -

- 38 -

- 14 -

る活性炭を許ることができる。さらにフミン質等に対する吸着力が従来のものに比べて数100倍に達する活性炭で、海水の高度処理用として最適な活性炭を提供することができる。

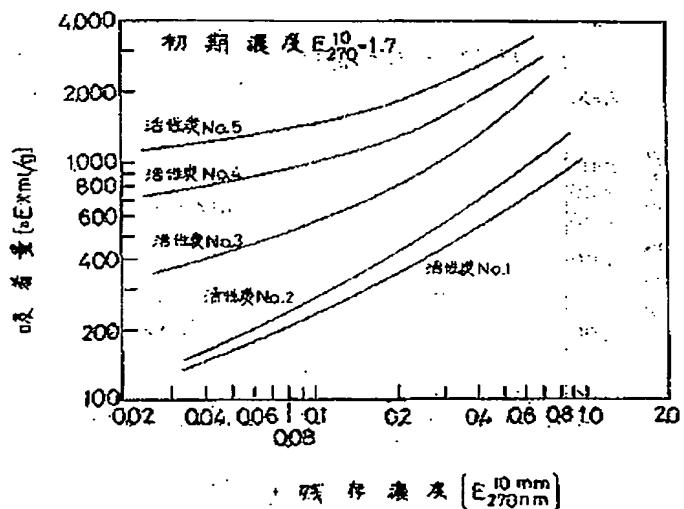
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はカルシウム含量が異なるこの発明の活性炭のフミン酸根吸着等温線を比較例と共に示すグラフ図、第2図はカルシウム化合物が異なるこの発明の活性炭のフミン酸根吸着等温線を比較例と共に示すグラフ図、第3図は原料炭が異なるこの発明の活性炭のフミン酸根吸着等温線を比較例と共に示すグラフ図である。

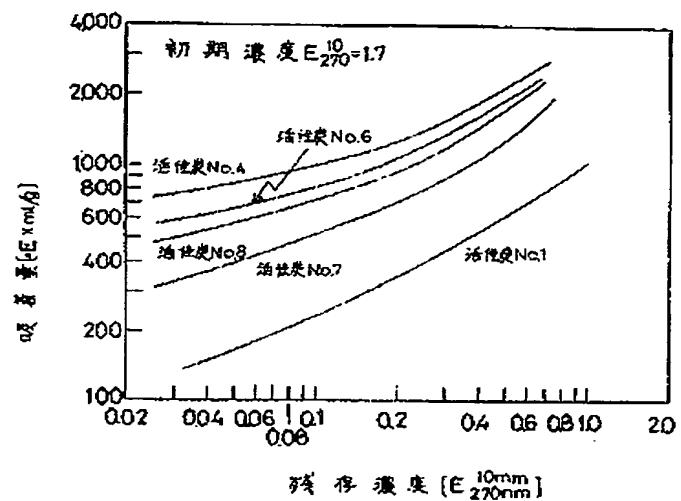
代理人 斎藤子 野河 信太郎

-16-

第 1 図



第 2 図



第 3 図

